



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C07D 301/32, 301/12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/14208</b> <b>(43) Date de publication internationale: 25 mars 1999 (25.03.99)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/EP98/05750 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 10 septembre 1998 (10.09.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 9700756 18 septembre 1997 (18.09.97) BE <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles (BE). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> STREBELLE, Michel [BE/BE]; 84, rue Sombre, B-1150 Bruxelles (BE). GILBEAU, Patrick [BE/BE]; 64, chemin des Dames, B-7090 Braine-le-Comte (BE). BALTHASART, Dominique [BE/BE]; 150, rue du Château Beyaerd, B-1120 Bruxelles (BE). <b>(74) Mandataires:</b> VANDE GUCHT, Anne etc.; Solvay (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR MAKING AN OXIRANE <b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE FABRICATION D'UN OXIRANNE <b>(57) Abstract</b> The invention concerns a method whereby an oxirane prepared by epoxidation of an olefinic compound by a peroxidized compound in liquid medium is separated from the reaction medium by liquid-liquid extraction using an extraction solvent. <b>(57) Abrégé</b> Un oxiranne préparé par époxydation d'un composé oléfinique par un composé peroxydé en milieu liquide est séparé du milieu réactionnel par extraction liquide-liquide au moyen d'un solvant d'extraction.		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

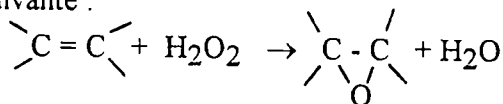
Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Procédé de fabrication d'un oxiranne

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un oxiranne, plus particulièrement à un procédé de séparation des constituants du mélange réactionnel obtenu lors de la réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé dans un milieu liquide contenant un diluant.

- 5 Il est connu, notamment par la demande de brevet EP-A-100119, de transformer un composé oléfinique (c'est-à-dire un composé organique comportant au moins une double liaison carbone-carbone) en l'oxiranne correspondant par réaction avec du peroxyde d'hydrogène dans un milieu liquide contenant un alcool. Ce procédé permet par exemple de synthétiser du 1,2-  
10 époxypropane ou du 1,2-époxy-3-chloropropane (épichlorhydrine) au départ, respectivement, de propylène ou de chlorure d'allyle, selon l'équation générale suivante :



- 15 Dans ce procédé connu, l'oxiranne est systématiquement obtenu en mélange avec l'alcool et de l'eau. Le mélange de produits réactionnels obtenu à la sortie du réacteur d'époxydation contient le plus souvent également des réactifs non transformés ainsi que, éventuellement, certaines impuretés des réactifs et divers sous-produits de réaction. La séparation du mélange de produits réactionnels en  
20 ses constituants par distillation présente de graves inconvénients. On a en effet observé que, lorsque l'on soumet ce mélange à une distillation, une fraction notable de l'oxiranne produit peut être dégradée par hydrolyse et/ou par alcoolyse. De plus, d'autres réactions parasites peuvent également intervenir entre différents constituants du mélange réactionnel lors de la distillation, affectant la  
25 productivité du procédé et pouvant compliquer l'obtention d'un oxiranne répondant aux exigences de pureté. Par exemple, lorsque ce procédé connu est appliqué à la synthèse d'épichlorhydrine par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène dans du méthanol, le chlorure d'allyle, souvent utilisé en excès, et le méthanol peuvent former, dans des conditions habituelles de  
30 distillation, des quantités notables de 3-méthoxyprop-1-ène, lequel peut générer du 1,2-époxy-3-méthoxypropane par réaction avec du peroxyde d'hydrogène. L'épichlorhydrine et le 1,2-époxy-3-méthoxypropane ont pratiquement le même

point d'ébullition. On ne peut par conséquent pas les séparer aisément par distillation.

L'invention a pour objet un procédé simple de fabrication d'un oxiranne par réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé, qui permette  
5 d'obtenir aisément l'oxiranne sous une forme substantiellement pure, sans dégradation d'une fraction notable de l'oxiranne lors de l'étape de séparation des constituants du mélange de produits réactionnels.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé dans un milieu  
10 liquide renfermant un diluant qui est au moins partiellement soluble dans l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant l'oxiranne, le diluant et de l'eau ainsi que, éventuellement des réactifs non convertis, on met ledit mélange en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes, à savoir, d'une part, un extrait  
15 contenant au moins une partie du solvant d'extraction et au moins 10 % de la quantité d'oxiranne produit, et, d'autre part, un raffinat contenant au moins une partie du diluant et au moins une partie de l'eau, et on traite ensuite séparément par distillation ledit extrait et ledit raffinat.

Le solvant d'extraction peut contenir un ou plusieurs composés.  
20 Avantageusement, on utilise un solvant d'extraction qui dissout bien l'oxiranne et dans lequel le diluant est très peu soluble. Les solvants dans lesquels l'eau est très peu ou non soluble conviennent bien. On opère habituellement en l'absence de solvant soluble dans l'eau. Il peut être avantageux d'opérer en l'absence de sel. De préférence, on utilise un solvant d'extraction qui, en outre, dissout bien le  
25 composé oléfinique de départ. On préfère particulièrement un solvant d'extraction substantiellement stable et inerte chimiquement vis-à-vis des constituants du mélange de produits réactionnels dans les conditions d'extraction, ainsi que dans l'étape ultérieure de distillation. On travaille de manière tout particulièrement préférée avec un solvant d'extraction dont la présence en faible quantité dans le  
30 milieu réactionnel, par exemple de l'ordre de 5 % en poids, n'a aucun effet négatif sur la réaction d'époxydation. Dans certains cas particulièrement avantageux, il est possible d'utiliser comme solvant d'extraction le composé oléfinique de départ lui-même. Ceci s'avère particulièrement efficace lorsque le composé oléfinique est le chlorure d'allyle.

35 Des solvants d'extraction qui donnent de bons résultats sont ceux dont le poids spécifique diffère de celui du mélange de produits réactionnels d'au moins

0,02 g/cm<sup>3</sup>, en particulier d'au moins 0,04 g/cm<sup>3</sup>. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque ces poids spécifiques diffèrent d'au moins 0,05 g/cm<sup>3</sup>.

On utilise habituellement des solvants d'extraction dont le point d'ébullition diffère de celui de l'oxiranne d'au moins 5 °C, en particulier d'au moins 10 °C.

- 5 Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque ces points d'ébullition diffèrent d'au moins 15 °C.

Des composés qui peuvent être utilisés comme solvant d'extraction dans le procédé selon l'invention sont les hydrocarbures saturés éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone, par exemple de 3 à 6 ou de 10 à

- 10 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, aliphatiques ou cycliques. On peut citer à titre d'exemples notamment le n-décane, le n-tridécane, le 1,2,3-trichloropropane et la décaline (décahydronaphtalène). Le n-décane convient bien.

Le solvant d'extraction peut également être choisi parmi les hydrocarbures insaturés. Ceux-ci peuvent éventuellement être halogénés. Ils comportent

15 généralement de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple le chlorure d'allyle.

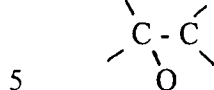
- Des solvants d'extraction particulièrement performants contiennent au moins un composé choisi parmi l'o-dichlorobenzène, le m-dichlorobenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, la décaline, l'o-chlorotoluène, le 1,2,3-trichloropropane, le
- 20 chlorure d'allyle, le nitrobenzène, le n-décane et leurs mélanges.

- D'autres composés utilisables comme solvant d'extraction sont les hydrocarbures aromatiques contenant éventuellement des substituants alkylés, halogénés et/ou azotés. Ceux-ci comportent généralement de 6 à 12 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples les o-, m- et p-xylènes, le 1,3,5-
- 25 triméthylbenzène, les o-, m- et p-dichlorobenzènes, les o-, m- et p-chlorotoluènes et le nitrobenzène.

Il peut être avantageux d'utiliser un mélange d'au moins deux solvants différents. Il peut par exemple s'agir de mélanges d'un hydrocarbure aromatique tel que décrit plus haut avec un hydrocarbure aliphatique tel que décrit plus haut.

- 30 D'autres mélanges qui peuvent convenir sont les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques. On peut citer à titre d'exemples les mélanges d'alcanes commercialisés sous le nom ISOPAR<sup>®</sup> H et caractérisés par un intervalle de températures d'ébullition de 175 à 185 °C. Il peut également s'agir de mélanges d'hydrocarbures aromatiques. On peut citer à titre d'exemples les mélanges
- 35 d'alkylbenzènes commercialisés sous le nom SOLVESSO<sup>®</sup> 150 et caractérisés par un intervalle de températures d'ébullition de 190 à 196 °C.

L'oxiranne préparé par le procédé selon l'invention et présent dans le mélange de produits réactionnels est un composé organique contenant généralement de 2 à 20 atomes de carbone et comportant au moins un groupe époxyde



De préférence, il comporte de 3 à 10 atomes de carbone. Il peut renfermer des atomes d'halogène, en particulier de chlore. Les composés oléfiniques utilisables dans le procédé selon l'invention contiennent généralement de 2 à 20 atomes de carbone. Il s'agit de préférence de ceux qui contiennent 2, 3 ou de 5 à 20 atomes de carbone, plus particulièrement 2, 3 ou de 5 à 10 atomes de carbone, par exemple 2 ou 3 atomes de carbone. Des exemples de composés oléfiniques utilisables dans le procédé selon l'invention sont le propylène, le 1-butène, le 2-méthyl-1-propylène, le 3-hexène, le 1-octène, le 1-décène et le chlorure d'allyle. Les composés oléfiniques préférés sont le propylène et le chlorure d'allyle. Des exemples d'oxirannes qui peuvent être séparés par le procédé selon l'invention sont le 1,2-époxypropane, le 1,2-époxybutane, le 1,2-époxy-2-méthylpropane, le 3,4-époxyhexane, le 1,2-époxyoctane, le 1,2-époxydécane et l'épichlorhydrine. Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour la fabrication d'épichlorhydrine. Il donne également de très bons résultats pour la fabrication de 1,2-époxypropane.

Le diluant utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi tous les solvants organiques qui sont au moins partiellement solubles dans l'eau. Des solvants qui conviennent bien sont les alcools. Les alcools préférés contiennent de 1 à 5 atomes de carbone et comportent un seul groupe -OH. On peut citer à titre d'exemples le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol et le pentanol. Le plus souvent, il s'agit de méthanol ou de tert-butanol.

Le composé peroxydé utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et tout composé peroxydé contenant de l'oxygène actif et capable d'effectuer une époxydation. On peut citer à titre d'exemples les composés peroxydés obtenus par oxydation de composés organiques tels que l'éthylbenzène, l'isobutane et l'isopropanol. Les composés peroxydés inorganiques conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Le mélange de produits réactionnels contient généralement au moins 1 % en poids d'oxiranne, le plus souvent au moins 5 % en poids. Habituellement, il en contient au plus 50 % en poids. De préférence, il n'en contient pas plus de 20 %.

Le mélange de produits réactionnels contient généralement au moins 30 % en poids de diluant, le plus souvent au moins 50 % en poids. Habituellement, il en contient au plus 90 % en poids. De préférence, il n'en contient pas plus de 75 %.

Typiquement, le mélange de produits réactionnels contient de 5 à 25 % d'eau.

5 La teneur en composé oléfinique non converti dans le mélange de produits réactionnels est généralement de 5 à 20 % en poids.

Le rapport molaire de la quantité de composé oléfinique mise en oeuvre à la quantité de composé peroxydé mise en oeuvre est généralement d'au moins 0,5, en particulier d'au moins 1. Le rapport molaire est habituellement inférieure ou  
10 égale à 10, en particulier à 4.

La mise en contact entre le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels est effectuée selon les méthodes classiques d'extraction liquide-liquide. Avantageusement, on utilise une colonne d'extraction dans laquelle le mélange de produits réactionnels est mis en contact à contre-courant avec le  
15 solvant d'extraction.

La température à laquelle on met en contact le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels n'est pas critique. Elle peut varier de 0 à 80 °C. Les températures supérieures à 40 °C conviennent bien. En pratique, on travaille avantageusement à la température à laquelle a été réalisée la réaction entre le  
20 composé oléfinique et le composé peroxydé.

La mise en contact du solvant d'extraction avec le mélange de produits réactionnels est généralement réalisée à une pression qui peut varier de la pression atmosphérique à une pression de 30 bars. La pression est avantageusement supérieure ou égale à 1 bar et inférieure ou égale à 20 bars.

25 Le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels dépend du solvant mis en oeuvre et de l'appareillage d'extraction utilisé. En pratique, le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels est généralement au moins égal à 0,1. De préférence, il est égal ou supérieur à 1. Ce rapport ne dépasse habituellement pas 5. Le plus  
30 souvent, il ne dépasse pas 20. De bons résultats ont été obtenus avec un rapport de 1 à 5.

Les étapes ultérieures de distillation de l'extrait et du raffinat sont réalisées de manière classique et permettent de récolter aisément l'oxiranne sous une forme substantiellement pure, d'éliminer l'eau, de recycler le diluant et les réactifs non  
35 convertis à l'étape de fabrication de l'oxiranne et le solvant d'extraction à l'étape d'extraction du mélange de produits réactionnels.

Le procédé selon l'invention s'est révélé très avantageux pour séparer le 1,2-époxy-3-chloropropane des mélanges obtenus par réaction de chlorure d'allyle avec du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur dans un milieu liquide renfermant un alcool, en particulier du méthanol. Il convient également pour la

5 séparation du 1,2-époxy propane des mélanges obtenus par réaction de propylène avec du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs utilisables dans ces réactions contiennent généralement une zéolite, à savoir un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse. La zéolite est avantageusement exempte d'aluminium. Elle contient de préférence

10 du titane. La zéolite peut avoir une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41. Les structures cristallines différentes de celle de la zéolite bêta conviennent bien. Les zéolites de type ZSM-5 conviennent particulièrement bien. Celles présentant une bande d'absorption infrarouge à environ  $950-960\text{ cm}^{-1}$  sont préférées. Les zéolites qui conviennent particulièrement bien sont les silicalites au

15 titane. Celles répondant à la formule  $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$  dans laquelle  $x$  est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1 et présentant une structure cristalline de type ZSM-5, donnent des résultats particulièrement favorables.

Exemples 1 et 2 (conformes à l'invention)

20 On a mis en oeuvre un mélange de produits réactionnels comprenant 67,3 % en poids de méthanol, 10,0 % en poids de chlorure d'allyle, 12,0 % en poids d'épichlorhydrine et 10, 7 % en poids d'eau. Le poids spécifique de ce mélange était de 0,85 kg/l.

On a mis en contact des volumes égaux de ce mélange et de solvant

25 d'extraction. Après extraction (réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique), on a mesuré la concentration en épichlorhydrine dans l'extrait (exprimé en g d'épichlorhydrine par kg de solvant d'extraction) et dans le raffinat (exprimé en g d'épichlorhydrine par kg de méthanol). Le rapport de ces concentrations correspond au coefficient de partage.

30 Dans l'exemple 1 on a utilisé comme solvant d'extraction un mélange d'hydrocarbures aliphatiques saturés ISOPAR<sup>®</sup> H (présentant une intervalle de distillation de 175-185 °C et un poids spécifique de 0,76 kg/l). Le coefficient de partage était de 0,20.

Dans l'exemple 2 on a utilisé de la décaline comme solvant d'extraction. Le

35 coefficient de partage était de 0,21.

Exemples 3 à 8 (conformes à l'invention)



Les opérations de l'exemple 1 ont été répétées à l'exception des volumes mis en oeuvre. 3 volumes de solvant d'extraction ont été mis en contact avec 1 volume de mélange de produits réactionnels. Différents solvants d'extraction ont été utilisés (voir tableau 1 qui indique également le poids spécifique et le point d'ébullition des solvants). Les coefficients de partage obtenus sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

Ex.	Nature	Solvant Poids spécifique	Point d'éb.	Coefficient de partage
10	3 2-chlorotoluène	1,08 kg/l	159 °C	0,61
	4 nitrobenzène	1,20	211	0,57
	5 1,2-dichlorobenzène	1,30	181	0,64
	6 mélange d'alkyl- 15 benzènes SOLVESSO® 150	0,89	190-196	0,59
	7 1,2,3-trichloro- propane	1,39	157	1,76
	8 chlorure d'allyle	0,94	45	1,67

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé, de préférence inorganique, dans un milieu liquide renfermant un diluant qui est au moins partiellement soluble dans l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant l'oxiranne, le diluant et de l'eau ainsi que, éventuellement des réactifs non convertis, on met ledit mélange en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes, à savoir, d'une part, un extrait contenant au moins une partie du solvant d'extraction et au moins 10 % de la quantité d'oxiranne produit, et, d'autre part, un raffinat contenant au moins une partie du diluant et au moins une partie de l'eau, et on traite ensuite séparément par distillation ledit extrait et ledit raffinat.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le poids spécifique du solvant d'extraction diffère de celui du mélange de produits réactionnels d'au moins 0,04 g/cm<sup>3</sup>.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le point d'ébullition du solvant d'extraction diffère de celui de l'oxiranne d'au moins 5 °C.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi les hydrocarbures saturés éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 ou de 10 à 20 atomes de carbone, les hydrocarbures insaturés éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone, les hydrocarbures aromatiques contenant éventuellement des substituants alkylés, halogénés et/ou azotés, comportant de 6 à 12 atomes de carbone, et leurs mélanges.

5 - Procédé selon la revendication 4, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi l'o-dichlorobenzène, le m-dichlorobenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, la décaline, l'o-chlorotoluène, le 1,2,3-trichloropropane, le chlorure d'allyle, le nitrobenzène, le n-decane et leurs mélanges.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le mélange de produits réactionnels est mis en contact à contre-courant avec le

solvant d'extraction dans une colonne d'extraction liquide-liquide, à une température de 0 à 80°C.

- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels est au moins égal à 0,1 et ne dépasse pas 20.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on renvoie le diluant et les réactifs non convertis, récoltés lors de la distillation, à l'étape de fabrication de l'oxiranne.

- 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le composé oléfinique est le chlorure d'allyle, le diluant est un alcool, de préférence du méthanol, et l'oxiranne est le 1,2-époxy-3-chloropropane obtenu en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite différente de zéolite bêta.

- 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le composé oléfinique est le propylène et l'oxiranne est le 1,2-époxypropane obtenu en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite différente de zéolite bêta.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/EP	98/05750

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C07D301/32 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 379 025 A (A. YUDOVICH ET AL.) 5 April 1983 see the whole document ---	1-10
X	US 3 541 114 A (W.E. TAYLOR ET A.) 17 November 1970 see the whole document ---	1-10
X	US 5 412 122 A (R.J. SAXTON ET AL.) 2 May 1995 see the whole document , in particular column 9, lines 27-33 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 January 1999

18/01/1999

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internet: Application No

PCT/EP 98/05750

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4379025	A	05-04-1983	NONE
US 3541114	A	17-11-1970	BE 709293 A 12-07-1968 DE 1643852 A 13-05-1971 FR 1551419 A 27-12-1968 GB 1186333 A 02-04-1970 NL 6800410 A 15-07-1968
US 5412122	A	02-05-1995	NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 98/05750

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C07D301/32 C07D301/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 379 025 A (A. YUDOVICH ET AL.) 5 avril 1983 voir le document en entier ---	1-10
X	US 3 541 114 A (W.E. TAYLOR ET A.) 17 novembre 1970 voir le document en entier ---	1-10
X	US 5 412 122 A (R.J. SAXTON ET AL.) 2 mai 1995 * le document en entier, en particulier colonne 9, lignes 27-33 * -----	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 janvier 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/01/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Allard, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 98/05750

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4379025 A	05-04-1983	AUCUN	
US 3541114 A	17-11-1970	BE 709293 A DE 1643852 A FR 1551419 A GB 1186333 A NL 6800410 A	12-07-1968 13-05-1971 27-12-1968 02-04-1970 15-07-1968
US 5412122 A	02-05-1995	AUCUN	